

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application : March 26, 2003

Application Number : Japanese Patent Application
No. 2003-084370

[ST. 10/C] : [JP2003-084370]

Applicant(s) : BRIDGESTONE CORPORATION

Commissioner,
Japan Patent Office

Certified on March 2, 2004

Yasuo IMAI (sealed)

Certification No. 2004-3015907

Shiraishi et al
Filed 3/26/04
Q 80705
1 of 2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

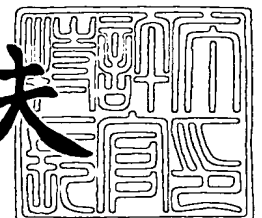
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 3 7 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 4 3 7 0]

出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 5 9 0 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P239019

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B60C 1/00
C08K 5/10
C08L 21/00

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 白石 文洋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 音山 哲一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 野原 大輔

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

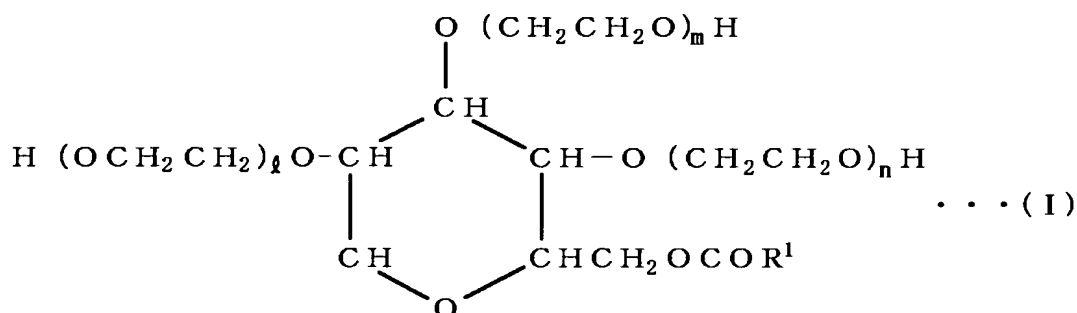
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

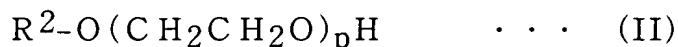
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分100質量部に対し、下記式(I)又は式(II)で表される非イオン系界面活性剤の少なくとも一種を0.1～10質量部配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【化 1】



(式中、 R^1 は、炭素数15～24のアルキル基又はアルケニル基を表し、該アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよく； l 、 m 及び n はそれぞれ独立して1～10を示す。)



(式中、 R^2 は、炭素数15～24のアルキル基又はアルケニル基を表し、該アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよく； p は1～10を示す。)

【請求項 2】 前記非イオン系界面活性剤の親水性と親油性のバランス値（HLB値）が2～19であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項 3】 前記式(I)で表される非イオン系界面活性剤において、 l 、 m 及び n が6以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 4】 前記式(I)で表される非イオン系界面活性剤において、 l 、 m 及び n が6であることを特徴とする請求項 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 5】 前記式(I)で表される非イオン系界面活性剤において、 R^1 が炭素数 18 のアルキル基又はアルケニル基であることを特徴とする請求項 3 に記載のゴム組成物。

【請求項 6】 前記式(I)で表される非イオン系界面活性剤の HLB 値が8~10であることを特徴とする請求項 5 に記載のゴム組成物。

【請求項 7】 前記式(II)で表される非イオン系界面活性剤において、 p が4以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 8】 前記式(II)で表される非イオン系界面活性剤において、 p が4であることを特徴とする請求項 7 に記載のゴム組成物。

【請求項 9】 前記式(II)で表される非イオン系界面活性剤において、 R^2 が炭素数 18 のアルキル基又はアルケニル基であることを特徴とする請求項 7 に記載のゴム組成物。

【請求項 10】 前記式(II)で表される非イオン系界面活性剤の HLB 値が8~10であることを特徴とする請求項 9 に記載のゴム組成物。

【請求項 11】 請求項 1 ~ 10 の何れかに記載のゴム組成物をゴム部材に適用したことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 12】 前記ゴム部材がサイドウォールであることを特徴とする請求項 11 に記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、特にタイヤの外観を良好に保つことが可能なサイドウォール用ゴム組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、天然ゴムやジエン系合成ゴムを原料としたゴム物品は、オゾンの存在下で劣化が進行し、表面に亀裂が生じる。この亀裂は、ゴム物品にかかる静的及び動的応力により進行し、その結果、ゴム物品が破壊に至ってしまう。

【0003】

上記オゾンによる亀裂の発生及び進行を抑制するために、ゴム物品、特にタイヤのサイドウォールには、老化防止剤として、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系老化防止剤を配合したゴム組成物が適用されている。また、該ゴム組成物には、オゾンからの静的保護を目的として、ゴム物品の表面に保護膜を形成するためにワックスが配合されている。

【0004】

しかしながら、上記アミン系老化防止剤及びワックスは、オゾン存在下での亀裂の発生及び進行の抑制に有効であるものの、ゴム成分等のポリマー基質を通じて移動しやすく、短期間でゴム物品、特にタイヤの表面に移行し、倉庫保管中及び使用中に該ゴム物品を変色させる等して外観を悪化させる。ここで、上記アミン系老化防止剤が表面に移行すると該表面が茶変し、ワックスが表面に移行すると該表面が白変してしまう。

【0005】

これに対し、タイヤサイドウォール用ゴム組成物にポリオキシエチレンエーテル型非イオン系界面活性剤を配合して、アミン系老化防止剤及びワックスによる変色を防止する技術が知られている（特許文献1参照）。

【0006】**【特許文献1】**

特開平5-194790号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

一方、昨今、ゴム物品、特にタイヤに光沢を付与し、外観を美しくすることが求められる場合があるが、上記特許文献1の技術では、変色を抑制することはできても、ブルームが大きく、適度な光沢を維持することができなかった。

【0008】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、オゾン存在下で変色し難く且つ十分な光沢を有するゴム組成物、並びに該ゴム組成物を用いたタイヤを提供することにある。

【0009】

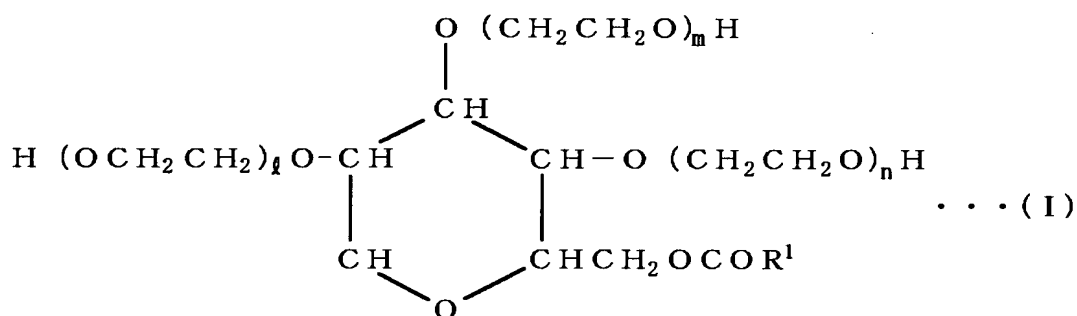
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ゴム成分に特定構造の非イオン系界面活性剤を配合してゴム組成物を構成することにより、該ゴム組成物のオゾン存在下での変色を抑制できることに加え、該ゴム組成物に光沢を与えることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

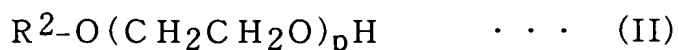
【0010】

即ち、本発明のゴム組成物は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分100質量部に対し、下記式(I)又は式(II)で表される非イオン系界面活性剤の少なくとも一種を0.1～10質量部配合してなることを特徴とする。

【化2】



(式中、 R^1 は、炭素数15～24のアルキル基又はアルケニル基を表し、該アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよく； l 、 m 及び n はそれぞれ独立して1～10を示す。)



(式中、 R^2 は、炭素数15～24のアルキル基又はアルケニル基を表し、該アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよく； p は1～10を示す。)

【0011】

本発明のゴム組成物の好適例においては、前記非イオン系界面活性剤の親水性と親油性のバランス値（HLB値）が2～19である。ここで、該非イオン系界面活性剤は、HLB値が8～10であるのが特に好ましい。

【0012】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記式(I)で表される非イオン系界面活性剤において、 l 、 m 及び n が6以上である。ここで、 l 、 m 及び n は、6であるのが特に好ましい。また、式(I)の R^1 は、炭素数18のアルキル基又はアルケニル基であるのが好ましい。

【0013】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記式(II)で表される非イオン系界面活性剤において、 p が4以上である。ここで、 p は、4であるのが特に好ましい。また、式(II)の R^2 は、炭素数18のアルキル基又はアルケニル基であるのが好ましい。

【0014】

また、本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をゴム部材に適用したことを特徴とし、好ましくは該ゴム部材がサイドウォールである。ここで、本発明の空気入りタイヤに充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を調整した空気、他、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分100質量部に対し、上記式(I)又は式(II)で表される非イオン系界面活性剤の少なくとも一種を0.1～10質量部配合してなることを特徴とする。本発明のゴム組成物においては、上記式(I)

)又は式(II)で表される非イオン系界面活性剤が、アミン系老化防止剤やワックスが表面に移行して変色するのを防止すると共に、オゾン存在下で暴露することで該非イオン系界面活性剤が表面に移行して光沢を与える。ここで、本発明のゴム組成物において、上記非イオン系界面活性剤の配合量は上記ゴム成分100質量部に対し0.1~10質量部であることが必要であり、0.1質量部未満では、アミン系老化防止剤やワックスによる変色を防止する効果及び表面に光沢を与える効果が小さく、10質量部を超えると、ブルームが大きく過度の光沢が出たり、表面粘着性に問題が生じて外観が悪化し、更にスコーチタイムが著しく短くなり、作業性が悪化する。

【0016】

本発明のゴム組成物に用いるゴム成分としては、天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、該ジエン系合成ゴムとしては、イソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)等が挙げられ、これらゴム成分は、1種単独で用いても2種以上をブレンドして用いてもよい。

【0017】

本発明のゴム組成物に用いる非イオン系界面活性剤は、上記式(I)又は式(II)で表される。該非イオン系界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、市販品を好適に使用することができる。式(I)の R^1 及び式(II)の R^2 は、炭素数15~24のアルキル基又はアルケニル基を表し、該アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよい。炭素数が15未満では、HLB値が大きくなり、24を超えると、HLB値が小さくなる。上記アルキル基として、具体的には、オクタデシル基等が挙げられ、上記アルケニル基として、具体的には、オレイル基等が挙げられる。これらアルキル基及びアルケニル基の炭素数は18が好ましく、炭素数18のアルキル基としては、ステアシル基等が挙げられ、炭素数18のアルケニル基としては、オレイル基等が挙げられる。アルキル基及びアルケニル基の炭素数が18の場合、最も安定にポリマー基質中に存在でき、刺激を受けることで適度に表面へ移行できる。

【0018】

式(I)中の l 、 m 及び n 、並びに式(II)中の p は、それぞれ独立して1~10

を示す。式(I)の l 、 m 及び n の少なくとも何れかが 0 の場合、並びに式(II)の p が 0 の場合、ゴムとの相溶性がよくなって、表面へ移行しにくくなり、一方、10を超えると、ゴム組成物のスコーチタイムが短くなりすぎ、作業性が悪化する。

【0019】

式(I)の l 、 m 及び n は、表面への移行速度の観点から 6 以上であるのが好ましく、適度な移行速度が得られる観点から 6 が特に好ましい。一方、式(II)の p は、表面への移行速度の観点から 4 以上であるのが好ましく、適度な移行速度が得られる観点から 4 が特に好ましい。

【0020】

上記非イオン系界面活性剤は、HLB 値（親水性と親油性のバランス値）が 2～19 であるのが好ましい。ここで、本発明において、HLB 値は、下記に示すグリフィンの式で定義される。

$$HLB = 20 \times M_w / M$$

（式中、 M は非イオン系界面活性剤の分子量で； M_w は該非イオン系界面活性剤の親水性部分の分子量である。）

【0021】

上記非イオン系界面活性剤の HLB 値が 2 未満では親油性が強すぎ、ゴムとの相溶性が非常に高く、表面に移行しにくい。一方、19を超えると、親水性が強すぎ、ゴムとの相溶性が悪く、混練が困難である。また、上記非イオン系界面活性剤の HLB 値は、8～10 であるのが更に好ましい。HLB 値が 8 未満では、表面への移行速度が遅いため、向上効果が小さく、10を超えると、ゴム組成物のスコーチタイムが短くなり、作業性が悪化する。

【0022】

上記ゴム組成物には、オゾンによる亀裂の発生及び進行を抑制するために、アミン系老化防止剤及びワックスを配合するのが好ましい。ここで、アミン系老化防止剤としては、 N -(1,3-ジメチルブチル)- N' -フェニル- p -フェニレンジアミン等が挙げられる。該ゴム組成物には、更に、カーボンブラック等の充填剤、加硫剤、加硫促進剤、スコーチ防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、シラ

ンカップリング剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し配合することができる。これら配合剤は、市販品を好適に使用することができる。なお、上記ゴム組成物は、ゴム成分と、非イオン系界面活性剤と、必要に応じて適宜選択した各種配合剤とを混練り、熱入れ、押出等することにより製造することができる。

【0023】

本発明の空気入りタイヤは、上記ゴム組成物をタイヤのゴム部材の何れかに適用したことを特徴とし、特にサイドウォールに適用したものが好ましい。かかるタイヤは、アミン系老化防止剤やワックスがタイヤ表面に移行して変色するのが防止されていると共に、オゾン存在下で暴露することで該非イオン系界面活性剤が表面に移行して光沢が付与されるため、外観が長期に渡って良好である。

【0024】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0025】

表1に示す配合処方であつて表2に示す配合量の非イオン系界面活性剤を配合したゴム組成物を調製し、150℃で30分間加硫した。得られた加硫ゴムに対し、下記の方法でスコーチ時間及び引張応力を測定し、更に下記に示す基準で光沢度及び黒色度を評価し、光沢度及び黒色度から外観を評価した。表1中、○は外観が良好であることを示し、△は通常の外観であることを示し、×は外観が通常より悪化したことを示す。

【0026】

(1) スコーチタイム

初期温度を130℃とし、ムーニー粘度が最低粘度から5単位上昇するまでの時間(スコーチタイム)を測定し、比較例1を100として指数表示した。指数値が大きい程、スコーチタイムが長く、作業性が良好であることを示す。

【0027】

(2) 引張応力

サイドゴム物性の代表的指標として300%伸長時の引張応力を測定した。具体的には、J I S 3号ダンベル型試験片を用い、J I S K 6 2 5 1-1993に従って300%伸長時の引張応力を測定し、比較例 1 を100として指数表示した。指数値が大きい程、300%伸長時の引張応力が大きいことを示す。

【0 0 2 8】

(3) 光沢度

加硫直後とオゾン50pphmの環境下に40℃で1週間放置した後のサンプルの光沢度を目視で評価した。ここで、全面的に光沢が認められる場合を5とし、広範囲に渡って光沢が認められる場合を4とし、全体の半分に光沢が認められる場合を3とし、わずかに光沢が認められる場合を2とし、全く光沢が認められない場合を1とした。

【0 0 2 9】

(4) 黒色度

加硫直後とオゾン50pphmの環境下に40℃で1週間放置した後のサンプルの黒色度を目視で評価した。ここで、変色が全く認められない場合を5とし、わずかに変色が認められる場合を4とし、全体の半分以下に変色が認められる場合を3とし、全体の半分以上に変色が認められる場合を2とし、全面的に変色が認められる場合を1とした。なお、変色とは、白変及び茶変をさす。

【0 0 3 0】

【表 1】

	配合量(質量部)
天然ゴム	50
ポリブタジエンゴム *1	50
カーボンブラック *2	50
ステアリン酸	1
亜鉛華	3
アロマオイル *3	15
老化防止剤 6 C *4	3
ワックス *5	1.5
加硫促進剤 *6	2
硫黄	1.5
非イオン系界面活性剤	変量

*1 JSR 製「JSR BR01」.

*2 N550 カーボン, 旭カーボン製「旭#65」.

*3 フロモオイル, 富士興産製「フッコール アロマックス 3B」.

*4 N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン, 大内新興化学工業製「ノクラック 6C」.

*5 マイクロクリスタリンワックス, 日本精蠟製「オゾーエス-0701」.

*6 DM(ジベンゾチアジルスルフィド, MBTS), BAYER 製「VULKCIT DM/MG」.

【0031】

【表 2】

		実施例									比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
非イオン系 界面活性 剤配合量	化合物A	1	3	8	—	—	—	—	—	—	—	—	11	—	—	—	—
	化合物B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
	化合物C	—	—	—	1	3	8	—	—	—	—	—	—	11	—	—	—
	化合物D	—	—	—	—	—	—	1	3	8	—	—	—	—	11	—	—
	化合物E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—
	化合物F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
スコアタイム		94	86	76	92	89	80	92	85	73	100	58	59	61	55	51	54
300%伸長時引張応力		97	98	96	97	95	94	96	97	96	100	95	94	95	92	93	91
加硫直後	光沢度	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	2	2	2	3	2	2
	黒色度	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	2	2	2	2	2	2
	外観	△	△	△	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△	△
オゾン存在 下放置後	光沢度	3	5	5	3	5	5	4	5	5	1	2	2	2	2	2	2
	黒色度	4	4	5	4	4	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×

【0032】

なお、表2において、化合物Aは、花王(株)製の商標「レオドールTW-S106」で、上記式(I)で表され、 R^1 が炭素数18の直鎖状のステアシル基($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-$)で、 l 、 m 及び n が6で、HLB値が9.6である化合物であり、

化合物Bは、花王(株)製の商標「レオドールTW-S120V」で、上記式(I)で表され、 R^1 が炭素数18の直鎖状のステアシル基で、 l 、 m 及び n が20で、HLB値が14.9である化合物であり、

化合物Cは、花王(株)製の商標「エマルゲン404」で、上記式(II)で表され、 R^2 が炭素数18の直鎖状のオレイル基($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-$)で、 p が4で、HLB値が8.8である化合物であり、

化合物Dは、花王(株)製の商標「エマルゲン408」で、上記式(II)で表され、 R^2 が炭素数18の直鎖状のオレイル基で、 p が8で、HLB値が10.0である化合物である。

一方、化合物Eは、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルで、ニッサン製の商標「ニッサン・ノニオンNS208.5」で、HLB値が12.6であり、

化合物Fは、ニッサン製の商標「ニッサン・ノニオンNS215」で、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルで、HLB値が15.0である化合物である。

【0033】

表2から、実施例のゴム組成物は、オゾン存在下の暴露で非イオン系界面活性剤が表面に移行して、光沢度及び黒色度が増すため、外観が非常に良好であった。一方、式(I)で表され、 l 、 m 及び n の値が本発明で規定する範囲より大きい非イオン系界面活性剤を配合した比較例2のゴム組成物は、外観が悪い上、スコーチタイムが非常に短くなり、作業性が著しく悪化した。また、非イオン系界面活性剤の配合量が本発明で規定する範囲を超えた比較例3～7のゴム組成物も、過度にブルームして外観が悪化し、更に、スコーチタイムが非常に短くなり、作業性が著しく悪化した。

【0034】

【発明の効果】

本発明によれば、ゴム成分に特定構造の非イオン系界面活性剤を特定量配合し

てなり、オゾン存在下で変色し難く且つ光沢が良好なゴム組成物、並びに該ゴム組成物を用いた外観の良好な空気入りタイヤを提供することができる。

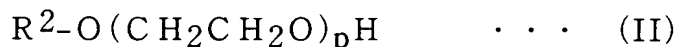
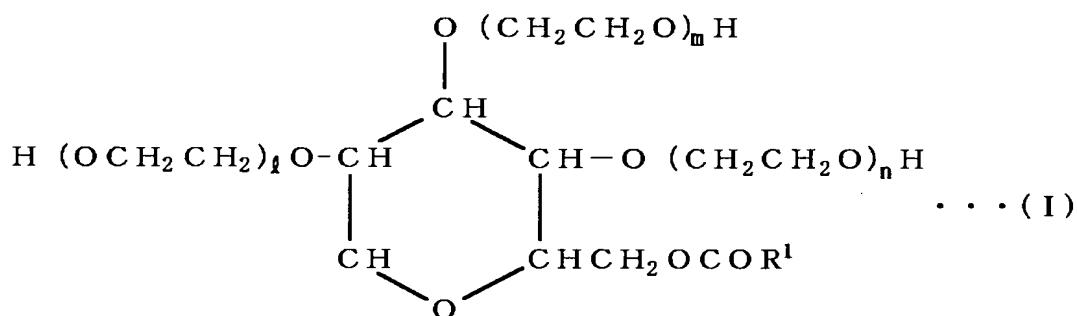
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オゾン存在下で変色し難く且つ十分な光沢を有するゴム組成物、並びに該ゴム組成物を用いたタイヤを提供する。

【解決手段】 天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選択される少なくとも一種のゴム成分100質量部に対し、下記式(I)又は式(II)で表される非イオン系界面活性剤の少なくとも一種を0.1~10質量部配合してなることを特徴とするゴム組成物、並びに該ゴム組成物を用いた空気入りタイヤである。

【化1】



(式(I)及び(II)中、 R^1 及び R^2 は、炭素数15~24のアルキル基又はアルケニル基を表し、該アルキル基及びアルケニル基は直鎖状、分枝鎖状及び環状の何れでもよく； l 、 m 及び n 並びに p は、それぞれ独立して1~10を示す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 3 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	株式会社ブリヂストン